

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-226575

(43)Date of publication of application : 14.08.2002

(51)Int.Cl.

C08G 65/34  
B01D 71/52  
B01D 71/66  
C08G 65/48  
C08J 5/22  
H01B 1/06  
H01B 1/12  
// H01M 6/18  
H01M 8/02  
H01M 10/40  
C08L 71:08

(21)Application number : 2001-022639

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 31.01.2001

(72)Inventor : GOTO KOHEI  
TSUNODA MAYUMI  
TAKAHASHI MASAYUKI

## (54) POLYETHER COPOLYMER AND PROTON CONDUCTION MEMBRANE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyether copolymer that can readily control the upper limit of sulfonic acid introduction causing adverse effect on the mechanical properties wherein the resultant sulfonated polymer shows high proton conductive properties over a wide range of temperature and can give the proton conductive membrane having excellent mechanical strengths, suppressed swelling in warm water and excellent persistency.

SOLUTION: The bisphenol units, activated dihalide (when necessary, not- sulfonated bisphenol) are copolymerized to give the objective polyether copolymer with an average molecular weight of 10,000-1,000,000. In addition, the objective proton conduction membrane is produced from the polymer prepared by sulfonation of the polyether copolymer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3820888

[Date of registration] 30.06.2006

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-226575

(P2002-226575A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002. 8. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	特許コード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 G 65/34		C 0 8 G 65/34	4 D 0 0 6
B 0 1 D 71/52		B 0 1 D 71/52	4 F 0 7 1
	71/66		4 J 0 0 5
C 0 8 G 65/48		C 0 8 G 65/48	5 G 3 0 1
C 0 8 J 5/22	C E Z	C 0 8 J 5/22	5 H 0 2 4
		C E Z	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-22639 (P2001-22639)

(22) 出願日 平成13年1月31日 (2001. 1. 31)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 後藤 孝平

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 角田 真由美

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエーテル系共重合体およびプロトン伝導膜

(57) 【要約】

【課題】 機械的性質を損なうスルホン酸置の導入上限量を容易に制御でき、得られるスルホン化されたポリマーは、広範囲の温度領域にわたって高いプロトン伝導性を有し、機械的強度に優れ、温水中での膨潤が抑制され、耐久性に優れるプロトン伝導膜が得られる、ポリエーテル系共重合体を提供すること。

【解決手段】 ビスフェノールユニットと活性ジハライド化合物（さらに必要に応じて、非スルホン化のビスフェノール化合物）とを共重合させた、重合平均分子量が1万～100万ポリエーテル系共重合体、ならびに、この共重合体をスルホン化したスルホン化ポリマーからなるプロトン伝導膜。

(2)

特開2002-226575

1

2

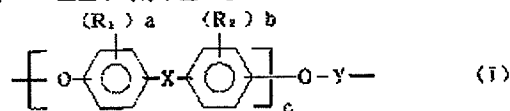
【特許請求の範囲】

\* 万〜100万であるポリエーテル系共重合体。

【請求項1】 下記式(I)または下記式(II)で表さ

【化1】

れる繰り返し構造単位を有し、かつ重量平均分子量が1\*

【式(I)中、Xは電子吸引性の2価の基、R<sub>1</sub>および

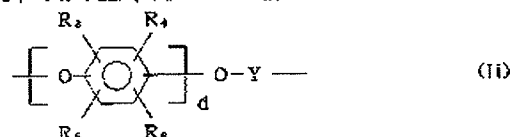
※(3)の群から選ばれた少なくとも1種の基を示す。】

R<sub>2</sub>は水素原子または1価の炭化水素基、aおよびbは

【化2】

4以下の整数、cは0または1、Yは下記式(1)〜

※10

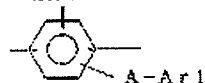


【式(II)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>はそれぞれ同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基を表し、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>の少なくとも1つはハロゲン原子またはシアノ基であり、dは1または2であり、Yは

20

下記式(1)〜(3)の群から選ばれた少なくとも1種の基を示す。】

【化3】

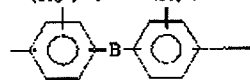
(R<sub>7</sub>)<sub>l</sub>

(1)

【式(1)中、Aは2価の有機基、もしくは直接結合、Ar1は1価の芳香族基、R<sub>7</sub>は水素原子もしくは1価の有機基であって、lは3以下の整数を示すが、R<sub>7</sub>が水素原子以外の有機基の場合、2以下の整数を表す。】

30

【化4】

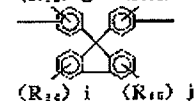
(R<sub>8</sub>)<sub>e</sub>      (R<sub>9</sub>)<sub>f</sub>

(2)

【式(2)中、Bは-O-、-S-、-CR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>-、アルキレン基、アリーレン基、アルキリデン基、またはシクロアルキリデン基を示し、ここで、R<sub>10</sub>およびR<sub>11</sub>は同一または異なり、水素原子、アルキル基、またはアリーレン基を示し、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は水素原子または1価の有機基、eおよびfは4以下の整数を示し、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>およびR<sub>11</sub>の少なくとも1つは芳香族基である。】

40

【化5】

(R<sub>12</sub>)<sub>g</sub>      (R<sub>13</sub>)<sub>h</sub>

(3)

【式(3)中、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>およびR<sub>15</sub>は同一または異なり、水素原子または1価の有機基であり、g、h、i、

50

jは4以下の整数を示す。】

【請求項2】 電子吸引性基が、-CO-、-CONH-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-（ここで、pは1〜10の整数である）、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-COO-、-SO-および-SO<sub>2</sub>-の群から選ばれた少なくとも1種の2価の基である請求項1記載のポリエーテル系共重合体。

【請求項3】 さらに、スルホン酸基を有する請求項1または2記載のポリエーテル系共重合体。

【請求項4】 重合体1gあたり、1.5〜3.5ミリ当量のスルホン酸基を有する請求項3記載のポリエーテル系共重合体。

【請求項5】 請求項1記載のポリエーテル系共重合体をスルホン化することを特徴とする請求項3〜4いずれか1項記載のスルホン酸基を有するポリエーテル系共重合体の製造方法。

【請求項6】 請求項3または4記載のスルホン酸基を有するポリエーテル系共重合体からなるプロトン伝導膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエーテル系共重合体、さらに詳細には、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導膜に有用なポリエーテル系共重合体、およびこの共重合体からなるプロトン伝導膜に関する。

【0002】

【従来の技術】電解質は、通常、(水)溶液で用いられることが多い。しかし、近年、これを固体系に置き替えていく傾向が高まってきている。その第1の理由としては、例えば、上記の電気・電子材料に应用する場合のプロセッシングの容易さであり、第2の理由としては、軽薄短小・高電力化への移行である。従来、プロトン伝導性材料としては、無機物からなるもの、有機物からなる

(3)

特開2002-226575

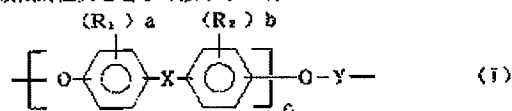
3

ものの両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、伝導層を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。

【0003】一方、有機化合物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸などのビニル系ポリマーのスルホン化物、ナフィオン（デュポン社製）を代表とするパーフルオロアルキルスルホン酸ポリマー、パーフルオロアルキルカルボン酸ポリマーや、ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン酸基やリン酸基を導入したポリマー【Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490~2492 (1993), Polymer Preprints, Japan, Vol. 43, No. 3, p. 735~736 (1994), Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993)】などの有機系ポリマーが挙げられる。

【0004】これら有機系ポリマーは、通常、フィルム状で用いられるが、溶媒に可溶性であること、または熱可塑性であることを利用し、電極上に伝導膜を被合加工できる。しかしながら、これら有機系ポリマーの多くは、プロトン伝導性がまだ充分でないことに加え、耐久性や高温（100℃以上）でプロトン伝導性が低下してしまうことや、湿度条件下の依存性が大きいこと、あるいは電極との密着性が充分満足のいくものとはいえないことや、含水ポリマー構造に起因する稼働中の過度の膨潤による強度の低下や形状の崩壊に至るといった問題がある。したがって、これらの有機ポリマーは、上記の電気・電子材料などに応用するには種々問題がある。

【0005】さらに、米国特許第5,403,675号明細書では、スルホン化された剛直ポリフェニレンからなる固体高分子電解質が提案されている。このポリマーは、芳香族化合物を重合して得られるフェニレン連鎖からなるポリマー（同明細書カラム9記載の構造）を主成分とし、これをスルホン化剤と反応させてスルホン酸基を導入している。しかしながら、スルホン酸基の導入量の増加によって、プロトン伝導度も向上するものの、得られるスルホン化ポリマーの機械的性質を著しく損なう\*40



【0010】〔式(I)中、Xは電子吸引性の2価の基、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素原子または1価の炭化水素基、aおよびbは4以下の整数、cは0または1、Yは下記式(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種の基

\*結果となる。そのため、優れた機械的性質を維持し、かつプロトン伝導性を発現する適正なスルホン化濃度を調整する必要がある。実際、このポリマーでは、スルホン化が進行しすぎて、適正なスルホン酸基の導入量を制御するのは非常に困難である。

【0006】一方、ポリエーテル系のスルホン化物として、主鎖の芳香環にスルホン酸を導入したスルホン化ポリエーテルケトンとその高分子電解質の応用が既に知られている（特開平6-49202号公報、特表平11-502245号公報、特表平11-502249号公報）。しかしながら、これらのスルホン化を調整する方法では

(1) 主鎖の芳香環の反応性は低いために濃硫酸ではスルホン化が進行せず、そのためスルホン化の反応系においては濃硫酸にさらに無水硫酸を加えた条件の厳しい反応方法を選択する必要があること。

(2) 主鎖に導入するため、導入スルホン酸量に制限があり、プロトン伝導膜の高性能化に限界があること。

(3) 主鎖にスルホン酸を多く導入出来る化学構造としても、スルホン酸の導入によって、主鎖の分子運動が抑制されるため、その結果、スルホン酸濃度の高いスルホン化重合体からなる伝導膜は脆性的な材料となり、加工性に制限が生じる可能性がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術的課題を背景になされたもので、機械的性質を損なうスルホン酸量の導入上限量を容易に制御でき、得られるスルホン化されたポリマーは、広範囲の温度領域にわたって高いプロトン伝導性を有し、機械的強度に優れ、温水中での膨潤が抑制され、耐久性に優れたプロトン伝導膜が得られる、ポリエーテル系共重合体、およびこの共重合体からなるプロトン伝導膜を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記式(I)または下記式(II)で表される繰り返し構造単位を有し、かつ重畳平均分子量が1万~100万であるポリエーテル系共重合体に関する。

【0009】

【化6】

を示す。】

【0011】

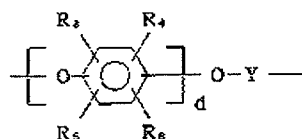
【化7】

(4)

特開2002-226575

5

5

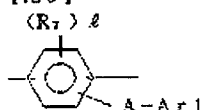


(II)

【0012】〔式(II)中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ はそれぞれ同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子またはシアノ基を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ の少なくとも1つはハロゲン原子またはシアノ基であり、 $d$ は1または2であり、 $Y$ は下記式(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種の基を示す。]

【0013】

【化8】

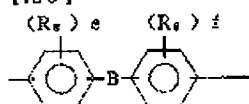


(1)

【0014】〔式(1)中、 $A$ は2価の有機基、もしくは直接結合、 $Ar1$ は1価の芳香族基、 $R_1$ は水素原子もしくは1価の有機基であって、 $1$ は3以下の整数を示すが、 $R_1$ が水素原子以外の有機基の場合、2以下の整数を表す。]

【0015】

【化9】

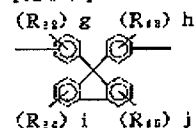


(2)

【0016】〔式(2)中、 $B$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_{10})R_{11}-$ 、アルキレン基、アリーレン基、アルキリデン基、またはシクロアルキリデン基を示し、ここで、 $R_{10}$ および $R_{11}$ は同一または異なり、水素原子、アルキル基、またはアリーレン基を示し、 $R_2$ および $R_3$ は水素原子または1価の有機基、 $e$ および $f$ は4以下の整数を示し、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_{10}$ および $R_{11}$ の少なくとも1つは芳香族基である。]

【0017】

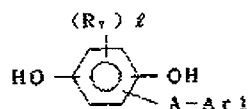
【化10】



(3)

40

\*



(1)'

【0021】上記式(1)'で示される化合物中、 $A$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、アルキレン基などの芳香族環を有さない2価の有機基、もしくは直接

結合、 $Ar1$ は1価の芳香族基、 $R_1$ は水素原子もしくは1価の有機基であって、 $1$ は3以下の整数を示すが、 $R_1$ が水素原子以外の有機基の場合、2以下の整数を表

50

(5)

特開2002-226575

7

す。上記式(1)で記述できる2価のフェノール化合物として、フェノール性-OH基の結合位置は、m-位(1, 3-)、またはp-位(1, 4-)の置換位置で、具体的には、2, 4-ジヒドロキシビフェニル、2, 5-ジヒドロキシビフェニル、2, 4-ジヒドロキシメチルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシメチルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシエチルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシエチルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシプロピルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシプロピルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシブチルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシブチルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシペンチルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシペンチルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシヘキシルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシヘキシルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシジメチルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシジメチルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシジエチルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシジエチルビフェニル、2, 4-ジヒドロキシジプロピルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシジプロピルビフェニル、4-ジヒドロキシジブチルビフェニル、2, 5-ジヒドロキシジブチルビフェニル、フェノキシナイドロキノン、フェノキシレゾルシノール、メチルフェノキシナイドロキノン、メチルフェノキシレゾルシノール、エチルフェノキシナイドロキノン、エチルフェノキシレゾルシノール、プロピルフェノキシナイドロキノン、プロピルフェノキシレゾルシノール、ブチルフェノキシレゾルシノール、ペンチルフェノキシナイドロキノン、ペンチルフェノキシレゾルシノール、ヘキシルフェノキシナイドロキノン、ヘキシルフェノキシレゾルシノール、ジメチルフェノキシナイドロキノン、ジメチルフェノキシレゾルシノール、ジエチルフェノキシナイドロキノン、ジエチルフェノキシレゾルシノール、ジプロピルフェノキシナイドロキノン、ジプロピルフェノキシレゾルシノール、ジブチルフェノキシナイドロキノン、ジブチルフェノキシレゾルシノール、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシメチルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシメチルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシエチルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシエチルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシプロピルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシプロピルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシブチルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシブチルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシペンチルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシペンチルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシヘキシルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシヘキシルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシジメチルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシジメチルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシジエチルベン

8

ゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシジエチルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシジプロピルベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシジプロピルベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシジブチルベンゾフェノン、フェニルチオナイドロキノン、フェニルチオレゾルシノール、メチルフェニルチオナイドロキノン、メチルフェニルチオレゾルシノール、エチルフェニルチオナイドロキノン、エチルフェニルチオレゾルシノール、プロピルフェニルチオナイドロキノン、プロピルフェニルチオレゾルシノール、ブチルフェニルチオナイドロキノン、ブチルフェニルチオレゾルシノール、ペンチルフェニルチオナイドロキノン、ペンチルフェニルチオレゾルシノール、ヘキシルフェニルチオナイドロキノン、ヘキシルフェニルチオレゾルシノール、ジメチルフェニルチオナイドロキノン、ジメチルフェニルチオレゾルシノール、ジエチルフェニルチオナイドロキノン、ジエチルフェニルチオレゾルシノール、ジプロピルフェニルチオナイドロキノン、ジプロピルフェニルチオレゾルシノール、ジブチルフェニルチオナイドロキノン、ジブチルフェニルチオレゾルシノール、4-ジヒドロキシフェニルフェニルホルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルフェニルホルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルメチルフェニルホルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルメチルフェニルホルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルエチルフェニルホルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルエチルフェニルホルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルプロピルフェニルホルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルプロピルフェニルホルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルブチルフェニルホルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルブチルフェニルホルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルペンチルフェニルホルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルペンチルフェニルホルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルヘキシルフェニルホルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルヘキシルフェニルホルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルジメチルフェニルホルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルジメチルフェニルホルホン、2, 4-ジヒドロキシフェニルジエチルフェニルホルホン、2, 5-ジヒドロキシフェニルジエチルフェニルホルホン、4-ジヒドロキシ-4'-フェノキシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシ-4'-フェノキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルフェノキシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシ-4'-メチルフェノキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-エチルフェノキシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシ-4'-エチルフェノキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-プロピルフェノキシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシ-4'-プロピルフェノキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-ブチルフェノキシベンゾフェノン、2, 5-ジヒドロキシ-4'-ブチルフェノキシベンゾフェノン、4

(5)

特開2002-226575

9

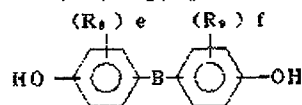
10

ーフェニルメチル-1, 3-ベンゼンジオール, 2-フェニルメチル-1, 4-ベンゼンジオール, 4-(1-メチル-フェニルエチル)-1, 3-ベンゼンジオール, 3-(1-メチル-フェニルエチル)-1, 4-ベン

※ベンゼンジオールなどを挙げることができる。

【0022】

【化12】



(2)'

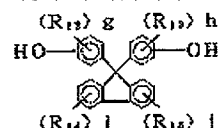
【0023】上記式(2)'で表される2価のフェノール化合物のBは-O-, -S-, -CR<sub>10</sub>R<sub>11</sub>-, アルキレン基, アリール基, アルキリデン基, またはシクロアルキリデン基を示し, ここで, R<sub>10</sub>およびR<sub>11</sub>は同一または異なり, 水素原子, アルキル基, またはアリール基を示し, R<sub>0</sub>およびR<sub>0</sub>は水素原子または1価の有機基, eおよびfは4以下の整数を示し, R<sub>0</sub>, R<sub>0</sub>, R<sub>0</sub>およびR<sub>11</sub>の少なくとも1つは芳香族基である。上記式

(2)'で記述できる2価のフェノール化合物の具体例としては, 5, 5'- (1-メチルエチリデン) ビス [1, 1'- (ビフェニル) -2-オール], 5, 5'- (1, 1'-シクロペンチリデン) ビス [1, 1'- (ビフェニル) -2-オール], 5, 5'- (1, 1'-シクロヘキシリデン) ビス [1, 1'- (ビフェニル) -2-オール], 5'- (1-フェニルエチリデン) ビス [1, 1'- (ビフェニル) -2-オール], 5, 5'- (1-フェニルプロピリデン) ビス [1, 1'- (ビフェニル) -2-オール], 5, 5'- (1-フェニルブチリデン) ビス [1, 1'- (ビフェニル) -2-オール], 2, 2'-メチレンビス [1, 1'- (ビフェニル) -4-オール], 2, 2'-エチレンビス [1, 1'- (ビフェニル) -4-オール], 4, 4'- (1-フェニルエチリデン) ビスフェノール, 4, 4'- (1-フェニルエチリデン) - (2-メチルフェノール), 4, 4'- (1-フェニルエチリデン) - (3-メチルフェノール), 4, 4'- (1-フェニルエチリデン) - (2-フェニルフェノール), 4, 4'- (4-メチルフェニルメチレン) ビス (2-メチルフェノール), 4, 4'- (4-メチルフェニルメチレン) ビス (2, 3-ジメチルフェノール), 4, 4'- (ジフェニルメチレン) ※

※ビスフェノール, 4, 4'- (ジフェニルメチレン) ビス (2-メチルフェノール), 4, 4'- (ジフェニルメチレン) ビス (2-フルオロフェノール), 4, 4'- (ジフェニルメチレン) ビス (2, 6-ジフルオロフェノール), 4, 4'- [4- (1, 1'-ビフェニル) メチレン] ビスフェノール, 4, 4'- [4- (1, 1'-ビフェニル) メチレン] (2-メチルフェノール), 4, 4'- (1-フェニルメチリデン) ビスフェノール, 4, 4'- (1-フェニルメチリデン) ビス (2-メチルフェノール), 4, 4'- (1-フェニルメチリデン) ビス (2-シクロヘキシルフェノール), 4, 4'- (4-メチル-フェニルメチレン) ビス (5-メチルフェノール), 4, 4'- (4-メチル-フェニルメチレン) ビス (2-シクロヘキシルフェノール), 4, 4'- (4-メチル-フェニルメチレン) ビス (2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール), 5, 5'- [4- (1, 1'-ビフェニル) メチレン] ビス [ (1, 1'-ビフェニル) -2-オール], 4, 4'- [4- (1, 1'-ビフェニル) メチレン] ビス (2-シクロヘキシルフェノール), 4, 4'- [4- (1, 1'-ビフェニル) メチレン] ビス (2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール), 4, 4'- [ (4-フルオロフェニル) メチレン] ビスフェノール, 4, 4'- (フェニルメチレン) ビス (2-フルオロフェノール), 5, 5'- (1-フェニルエチリデン) ビス [ (1, 1'-ビフェニル) -2オール], 4, 4'- (1-フェニルエチリデン) ビス (2-シクロヘキシルフェノール) などが挙げられる。

【0024】

【化13】



(3)'

【0025】上記式(3)'で表される2価のフェノール化合物のR<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>およびR<sub>15</sub>は同一または異なり, 水素原子または1価の有機基であり, g, h, i, jは4以下の整数を示す。ここで, 1価の有機基としては, アルキル基, アリール基, アルキルアリール基, シクロアルキル基, アリールアルキル基, ハロゲン化アルキル基, アルキルアリール基, ハロゲン化アリール基などが

挙げられる。上記式(3)'で記述できる具体的な2価のフェノール化合物として, 4, 4'- (9H-フルオレン-9-イリデン) ビスフェノール, 4, 4'- (9H-フルオレン-9-イリデン) ビス [2-メチルフェノール], 4, 4'- (9H-フルオレン-9-イリデン) ビス [4-メチルフェノール], 4, 4'- (9H-フルオレン-9-イリデン) ビス [2, 5-ジメチル



(7)

特開2002-226575

11

フェノール]、4, 4'- (9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'- (9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4'- (9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4'- (9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[2-フルオロフェノール]、4, 4'- (9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[4-フルオロフェノール]、4, 4'- (9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[2-フェニルフェノール]、4, 4'- (9H-フルオレン-9-イリデン)ビス[4-フェニルフェノール]などを挙げることができる。

【0026】なお、導入するスルホン酸置の制御のため、上記式(1)~(3)で表される化合物以外の2価のフェノール化合物を併用して用いることができる。具体的には、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ビフェノール、3, 3'-ジフルオロ[ (1, 1'-ビフェニル) 4, 4'-ジオール]、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ[ (1, 1'-ビフェニル) 4, 4'-ジオール]、3, 3'-ジメチル[ (1, 1'-ビフェニル) -4, 4'-ジオール]、5, 5'-ジメチル[ (1, 1'-ビフェニル) -2, 2'-ジオール]、2, 2'-メチレンビスフェノール、2, 2'-メチレンビス[3, 6-ジメチルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[3, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-メチレンビス[4-(1-メチルエチル)フェノール]、4, 4'-メチレンビス[2-メチルフェノール]、2, 4'-メチレンビスフェノール、4, 4'- (1, 2-エタンジイル)ビスフェノール、4, 4'- (1-メチルエチリデン)ビスフェノール、4, 4'- (1-メチルエチリデン)ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'- (1-メチルエチリデン)ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、2-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチルフェノール]、3-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチルフェノール]、4, 4'- (2-メチルプロピリデン) \*

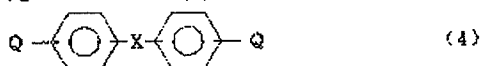
12

\*ビスフェノール、4, 4'- (2-メチルプロピリデン) [2-メチルフェノール]、4, 4'-シクロベンチリデンビスフェノール、4, 4'-シクロベンチリデン[2-メチルフェノール]、4, 4'-シクロベンチリデン[2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデン[2-メチルフェノール]、4, 4'-シクロヘキシリデン[2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4'- (4-メチルシクロヘキシリデン)ビスフェノール、4, 4'- (4-メチルシクロヘキシリデン) [2-シクロヘキシルフェノール]、4-[1-(4-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチル-シクロヘキシル)-1-メチルエチル]フェノール、4-[1-(4-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-4-メチル-シクロヘキシル)-1-メチルエチル]-2-メチルフェノール、ジシクロペンタジエニルビス[4-メチルフェノール]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-オキシビスフェノール、4, 4'- (ジメチルシリレン)ビスフェノール、4, 4'- [2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4, 4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2, 2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4, 4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]などを挙げることができる。芳香族の側鎖を持たない2価のフェノール化合物の使用量は、2価のフェノール化合物全体中に、通常、70モル%以下、好ましくは60モル%以下程度である。

【0027】ポリエーテル系共重合体のエーテル結合を生成させる、上記の2価のフェノール化合物と反応させる芳香族活性ジハライド化合物としては、ハロゲンが結合している芳香環が電子吸引性基で置換され、活性化している化合物で、例えば、下記式(4)~(6)で表される化合物が挙げられる。

【0028】

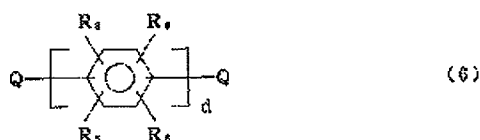
【化14】



(4)



(5)



(6)

【0029】〔式中、Qは塩素原子、フッ素原子、臭素原子などのハロゲン原子。R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>は上記に同じであ

る。〕

50 具体的には、4, 4'-シクロベンゾフェノン、4,

(8)

特開2002-226575

13

4'-ジフルオロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、ヘキサフルオロベンゼン、オクタフルオロビフェニル、1,3-ジシアノテトラフルオロベンゼン、2,6-ジフルオロベンジニトリル、2,6-ジフルオロベンゾフェノン、2,6-ジクロロベンジニトリル、4,4'-ビス(4-フルオロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-フルオロフェニルスルホン)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-クロロフェニルスルホン)ジフェニルエーテル、4,4'-

ビス[フェノキシ-4-(4-クロロベンゾイル)]ジフェニルスルホン、4,4'-ビス[フェノキシ-4-(4-フルオロベンゾイル)]ジフェニルスルホンなどが挙げられる。

【0030】本発明のポリエーテル系共重合体の合成方法として、例えば、上記2種のフェノール化合物と芳香族活性ジハロゲン化合物とをアルカリ金属化合物の存在下で、溶剤中で加熱することにより得られる。

【0031】上記2種のフェノール化合物と芳香族活性ジハロゲン化合物の使用割合は、2種のフェノール化合物が45～55モル%、好ましくは48～52モル%、芳香族活性ジハロゲン化合物が55～45モル%、好ましくは52～48モル%である。2種のフェノール化合物の使用割合が45モル%未満の場合や55モル%を超えると、重合体の分子量が上昇しにくく、塗膜の塗布性が劣る場合がある。

【0032】この際使用するアルカリ金属化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウム、金属ナトリウム、金属カリウム、金属リチウムなどを挙げることができる。これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。

【0033】アルカリ金属化合物の使用量は、2種のフェノール化合物に対して、通常、100～400モル%、好ましくは100～250モル%である。

【0034】反応に使用する溶剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ジフェニルエーテル、ジアルコキシベンゼン(アルコキシ基の炭素数は1～4)、トリアルコキシベンゼン(アルコキシ基の炭素数は1～4)、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホキシド、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを使用することができる。これらは、1種または2種以上を同時に使用しても良い。

14

【0035】本発明のポリエーテル系共重合体を合成する際の反応濃度としては、モノマーの重量を基準として、2～50重量%、反応温度としては、50～250℃である。また、重合体合成時に生じる金属塩や未反応モノマーを除去するため、反応溶液をろ過することや反応溶液を重合体に対して貧溶剤である溶媒により再沈殿や酸性、アルカリ性水溶液により洗浄することが好ましい。

【0036】このようにして得られる本発明のポリエーテル系共重合体のGPC法による重量平均分子量は、1万～100万、好ましくは5万～50万である。1万未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、塗膜性が不充分であり、また強度的性質にも問題がある。一方、100万を超えると、溶解性が不充分となり、また溶液粘度が高く、加工性が不良になるなどの問題がある。

【0037】本発明のポリエーテル系共重合体の構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルによって、1,230～1,250 $\text{cm}^{-1}$ のC-O-C吸収、1,640～1,660 $\text{cm}^{-1}$ のC=O吸収などにより確認でき、また、核磁気共鳴スペクトル( $^1\text{H-NMR}$ )により、6.8～8.0ppmの芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

【0038】次に、本発明の伝導膜に用いられる、スルホン酸基を有するポリエーテル系共重合体は、スルホン酸基を有しない上記ポリエーテル系共重合体に、スルホン化剤を用い、常法によりスルホン酸基を導入することにより得ることができる。スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記スルホン酸基を有しないポリエーテル系共重合体を、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化することができる【Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 736 (1994); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490～2492 (1993)】。

【0039】すなわち、このスルホン化の反応条件としては、上記スルホン酸基を有しないポリエーテル系共重合体を、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、

(9)

特開2002-226575

15

通常、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 100^\circ\text{C}$ である。また、反応時間は、通常、0.5～1,000時間、好ましくは1～200時間である。

【0040】このようにして得られる、スルホン酸基含有共重合体中のスルホン酸基量は、重合体1gあたり、1.5～3.5ミリ当量、好ましくは1.6～3.0ミリ当量である。1.5ミリ当量未満では、プロトン伝導性が上がらず、一方、3.5ミリ当量を超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーとなってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。なお、スルホン酸基含有共重合体としては、ビスフェノールユニットは、2,5-ジヒドロキシビフェニル、2,5-ジヒドロキシ-4'-メチルビフェニル、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンから選ばれる1種以上、活性ジハライド化合物としては、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホンから選ばれる1種以上、非スルホン化のビスフェノールとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンから選ばれる1種以上を用いた

ポリエーテル共重合体のスルホン化ポリマーが好ましい。以上のスルホン酸基量は、主鎖に電子吸引性基を有する上記芳香族活性ジハライド化合物や、上記のような芳香族の側鎖を持たない2個のフェノール化合物の共重合量(組成)により、容易に調整することができる。

【0041】なお、本発明のスルホン酸基含有共重合体の構造は、赤外線吸収スペクトルによって、 $1,030 \sim 1,045 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1,160 \sim 1,190 \text{ cm}^{-1}$ の $\text{S}=\text{O}$ 吸収、 $1,130 \sim 1,250 \text{ cm}^{-1}$ の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸収、 $1,640 \sim 1,660 \text{ cm}^{-1}$ の $\text{C}=\text{O}$ 吸収などにより確認でき、これらの組成比は、スルホン酸の中和滴定や、元素分析により知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトル( $^1\text{H}-\text{NMR}$ )により、6.8～8.0ppmの芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。

【0042】次に、本発明のプロトン伝導膜は、上記スルホン酸基含有共重合体からなるが、上記スルホン酸基含有共重合体以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水などを併用しても良い。

【0043】本発明のプロトン伝導膜を製造するには、例えば本発明のスルホン酸基含有共重合体を溶剤に溶解したのち、キャスト法によりフィルム状に成形するキャスト法や、溶融成形法などが挙げられる。ここで、キャスト法における溶剤としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系極性溶剤やメタノールなどのアルコール系溶剤などが挙げられる。

【0044】本発明のプロトン伝導膜は、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体

16

電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性の伝導膜に利用可能である。

【0045】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

【0046】数平均分子量、重平均分子量

スルホン化前の前駆体ポリマーの数平均分子量、重平均分子量は、溶媒にテトラヒドロフラン(THF)を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

【0047】スルホン酸当量

得られたポリマーの水洗水が中性になるまで洗浄し、フリーの残存している酸を除いて、十分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、THF/水の混合溶剤に溶解し、フェノールフタレインを指示薬とし、NaOHの標準液にて滴定し、中和点から、スルホン化当量を求めた。

【0048】プロトン伝導度の測定

100%相対湿度下に置かれた直径13mmのフィルム状試料を、白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピーダンスアナライザー(HYP4192A)を用いて、周波数5～13MHz、印加電圧12mV、温度 $20^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ にてセルのインピーダンスの絶対値と位相角を測定した。得られたデータは、コンピュータを用いて共振レベル12mVにて複素インピーダンス測定を行い、プロトン伝導度を算出した。

【0049】弾性率、引張強度、破断伸び

弾性率、引張強度、破断伸びは、得られたフィルムの室温での引張試験によって測定した。

ガラス転移温度( $T_g$ )

示差走査熱量計(DSC)を用い、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 、窒素下で測定し、熱容量変化を示す温度をガラス転移温度とした。

熱分解温度( $T_d$ )

熱天秤(TGA)を用い、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 、窒素下で測定し、スルホン化ポリマーの分解する温度を分解温度とした。

【0050】実施例1

(1) ポリエーテルケトンの調製

2,5-ジヒドロキシ-4'-メチルビフェニル20.02g(0.10モル)、炭酸カリウム16.59g(0.12モル)をディーンスタークトラップをつけた三口フラスコに計り取り、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)350mlとトルエン100mlを加えた。窒素を流しながらオイルバス中 $150^\circ\text{C}$ で加熱還流を3時間行い、塩を調製した。室温まで冷却し、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン21.82g(0.10モル)を加え、 $170^\circ\text{C}$ で加熱還流しながら反応によ

(10)

特開2002-226575

17

って生成する水とトルエンを除き、10時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却し、DMAc 100 mLで希釈し、反応液を5 Lのメタノール/塩酸(10/1)に投入しポリマーを析出させた。ポリマーをろ過回収しメタノールで洗い80℃で真空乾燥した。乾燥したポリマーを0.8 LのTHFに溶解し、不溶分をろ過により除去後、メタノール/水(10/1)に投入しポリマーを凝固析出させた。ポリマーを回収し100℃で真空乾燥し、白色のポリマー粉末36.3 g(収率96%)を得た。分子量は $M_n 62,600$ 、 $M_w 160,000$ であった。

#### (2) ポリエーテルケトンのスルホン化物の調製

ポリマー35 gをフラスコに計り取り、濃硫酸350 mLを加え室温で5時間、攪拌し、スルホン化を行った。反応終了後、蒸留水にポリマーの濃硫酸溶液を投入しスルホン化ポリマーを析出させた。析出したポリマーは洗浄水のpHが一定(4~5)になるまで数回、水洗浄を繰り返し、ポリマーをろ過により回収後、粉砕器で粉砕し、細くなったポリマー粉末を再度洗浄水のpHが中性(6以上)になるまで洗浄を繰り返し、低分子の酸成分を除いた。ポリマーをろ過回収し、80℃で2晩熱風乾燥し、褐色のポリマー粉末40 gを得た。スルホン化当量、プロトン伝導度、機械的性質(弾性率、引張強度、破断伸び)、ガラス転移温度、熱分解温度の結果を表1に示す。

#### 【0051】実施例2

##### (1) ポリエーテルケトンの調製

実施例1(1)で用いた2,5-ジヒドロキシ-4'-メチルビフェニル20.02 g(0.10モル)を、2,5-ジヒドロキシビフェニル18.62 g(0.10モル)に代え、その他は、実施例1(1)と同様の手順、条件で対応するポリエーテルケトンを調製した。白色のポリマー粉末34.8 g(収率95%)が得られた。分子量は $M_n 58,900$ 、 $M_w 143,000$ であった。

##### (2) ポリエーテルケトンのスルホン化物の調製

ポリマー30 gを用い、実施例1(2)と同様に濃硫酸でスルホン化を行った。処方、手順、条件は全て実施例1(2)と同様に行った。褐色粉末の対応するスルホン化ポリマー36 gが得られた。スルホン化当量、プロトン伝導度、機械的性質(弾性率、引張強度、破断伸び)、ガラス転移温度、熱分解温度の結果を表1に示す。また、得られたスルホン化ポリエーテルケトンのIRスペクトルを図1に示す。

#### 【0052】実施例3

##### (1) ポリエーテルケトンの調製

実施例1(1)で用いた4,4'-ジフルオロベンゾフェノン21.82 g(0.10モル)を、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン10.91 g(0.05モル)とビス(4-クロロフェニル)スルホン14.36 g

18

(0.05モル)に代え、その他は、実施例1(1)と同様の手順、条件で対応するポリエーテルケトンを調製した。白色のポリマー粉末38.5 g(収率93%)が得られた。分子量は $M_n 44,500$ 、 $M_w 90,700$ であった。

##### (2) ポリエーテルスルホンのスルホン化物の調製

ポリマー30 gを用い、実施例1(2)と同様に濃硫酸でスルホン化を行った。処方、手順、条件は全て実施例1(2)と同様に行った。褐色粉末の対応するスルホン化ポリマー41 gが得られた。スルホン化当量、プロトン伝導度、機械的性質(弾性率、引張強度、破断伸び)、ガラス転移温度、熱分解温度の結果を表1に示す。

#### 【0053】実施例4

##### (1) ポリエーテルケトンの調製

実施例1(1)で用いた2,5-ジヒドロキシ-4'-メチルビフェニル20.02 g(0.10モル)を、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン35.41 g(0.10モル)に代えた以外は、実施例1(1)と同様に、白色のポリマー粉末50.2 g(収率95%)を得た。分子量は $M_n 35,000$ 、 $M_w 90,000$ であった。

##### (2) ポリエーテルケトンのスルホン化物の調製

実施例4(1)で得たポリマー10.6 gをフラスコに計り取り、1,1,2,2-テトラクロロエタン350 gを加えて攪拌し溶解させた。この溶液に室温で、濃硫酸7.9 g(0.08モル)と無水酢酸16.3 g(0.16モル)の混合物を加え、室温で攪拌した。反応初期は均一溶液であったが、反応の進行に伴い徐々にガム状の固形物が分離してきた。20時間後、デカンテーションにより液相を除き、残った固形物に酢酸エチルを加えて攪拌すると粉末状になった。この粉末をろ別して乾燥後、蒸留水で十分に洗浄し、80℃で熱風乾燥すると褐色のポリマー粉末10.7 gが得られた。スルホン化当量、プロトン伝導度、機械的性質(弾性率、引張強度、破断伸び)、ガラス転移温度、熱分解温度の結果を表1に示す。また、得られたスルホン化ポリエーテルケトンのIRスペクトルを図2に示す。

#### 【0054】実施例5

実施例4(1)で得られたポリエーテルケトン10.6 gを1,1,2,2-テトラクロロエタン350 gを加えて攪拌し溶解させた。スルホン化試薬を実施例4

(2)の4/3の量の濃硫酸10.9 g(0.11モル)と無水酢酸10.9 g(0.11モル)に代えた他は、実施例4(2)と同様の条件でスルホン化を行った。ポリマー粉末10.9 gが得られた。(スルホン化当量、プロトン伝導度、機械的性質(弾性率、引張強度、破断伸び)、ガラス転移温度、熱分解温度の結果を表1に示す。

#### 【0055】実施例6

(11)

特開2002-226575

19

20

## (1) ポリエーテルケトンスルホンの調製例

実施例1 (1) の2, 5-ジヒドロキシ-4'-メチルビフェニルを、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン14.02g (0.04mol) とビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン15.02g (0.06mol) に代えた以外は、実施例1と同様にして、白色のポリマー粉末45.0g (収率96%) を得た。分子量は $M_n$  21,600、 $M_w$  51,000であった。

## (2) ポリエーテルケトンスルホンのスルホン化物の調製例

\*製

実施例6 (1) で得たポリマー35gを実施例1 (2) と同様の方法でスルホン化し、褐色のポリマー粉末40gを得た。スルホン化当量、プロトン伝導度、機械的性質(弾性率、引張強度、破断伸び)、ガラス転移温度、熱分解温度の結果を表1に示す。また、得られたスルホン化ポリエーテルケトンのIRスペクトルを図3に示す。

【0056】

【表1】

	スルホン化当量 (meq/g)	プロトン伝導度 (S/cm)	弾性率 (GPa)	引張強度 (MPa)	破断伸び (%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)
実施例1	2.09	$2.12 \times 10^{-3}$	2.69	88	29	200	280
実施例2	2.08	$2.10 \times 10^{-3}$	2.89	95	30	190	275
実施例3	1.98	$1.96 \times 10^{-3}$	2.65	105	35	235	290
実施例4	1.60	$1.57 \times 10^{-3}$	3.02	120	35	>250	270
実施例5	1.72	$1.69 \times 10^{-3}$	3.83	120	40	>250	270
実施例6	1.98	$2.22 \times 10^{-3}$	3.45	114	28	>250	265

【0057】

【発明の効果】本発明のポリエーテル系共重合体は、スルホン酸基の導入量を容易に制御することができる。得られるスルホン基含有ポリエーテル系共重合体は、伝導膜として、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、かつ基板、電極に対する密着性が優れ、脆くなく強度において優れており、さらに温水耐性に優れている。従って、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜な※

※どの伝導膜として利用可能であり、この工業的意義は極めて大である。

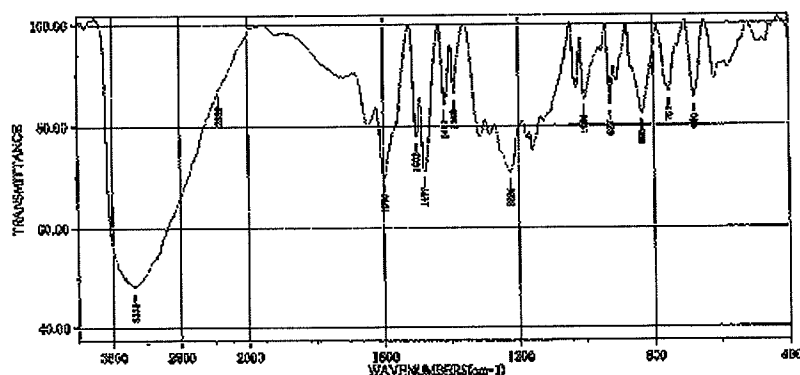
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2で得られたスルホン化ポリマーのIRチャートである。

【図2】実施例4で得られたスルホン化ポリマーのIRチャートである。

【図3】実施例6で得られたスルホン化ポリマーのIRチャートである。

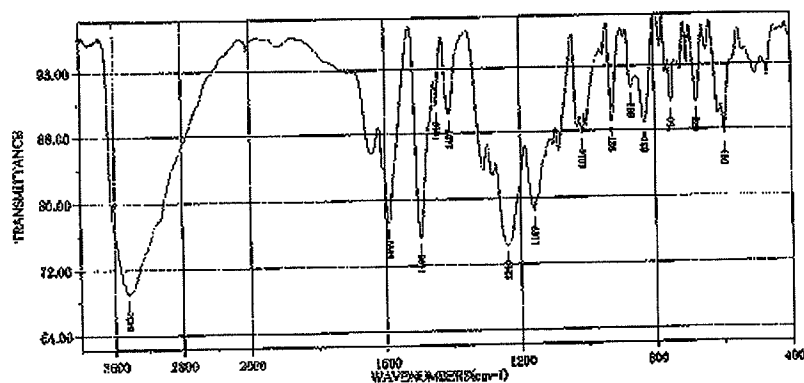
【図1】



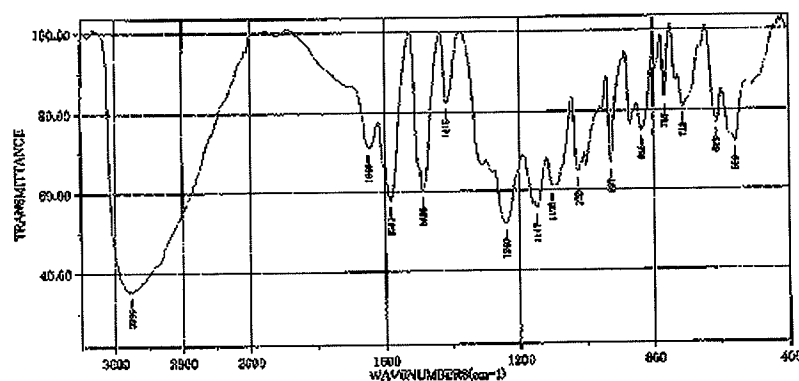
(12)

特開2002-226575

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	サーチコード(参考)
C 08 J 5/22	1 0 1	C 08 J 5/22	1 0 1 5 H 0 2 6
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 H 0 2 9
		1/12	Z
// H 0 1 M 6/18		H 0 1 M 6/18	E
		8/02	P
		10/40	B
C 08 L 71:08		C 08 L 71:08	

(72)発明者 高橋 昌之  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
 エスアール株式会社内

(13)

特開2002-226575

Fターム(参考) 4D006 MA12 MC45 MC74 P870 PC80  
4F071 AA51 AA61X AA64X AF04Y  
AF14 AF15 AF20 AF21 AF36  
AF45 AG01 AH15 FA05 FB01  
FB05 FC01 FD04  
4J005 AA21 BA00 BD06  
5G301 CA30 CD01  
5H024 BB11 FF21 HH00 HH01  
5H026 AA02 BB10 CX05 EE18 HH00  
HH05  
5H029 AJ11 AM16